

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Satoru FUKUOKA, et al.**

Serial No.: Not Yet Assigned

Filed: September 25, 2003

For. **HEAT RESISTANT LITHIUM CELL**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: September 25, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-286103, filed September 30, 2002

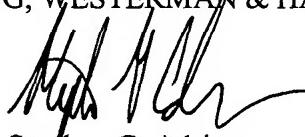
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP



Stephen G. Adrian
Reg. No. 32,878

SGA/l1
Atty. Docket No. 031212
Suite 1000
1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年 9月30日

出願番号 Application Number: 特願 2002-286103

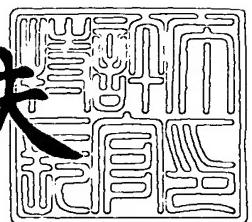
[ST. 10/C]: [JP 2002-286103]

出願人 Applicant(s): 三洋電機株式会社

2003年 7月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 LEA1020011

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 6/14

H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 福岡 悟

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 森田 誠二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 西口 信博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 成瀬 悟

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 村木 将之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 今西 雅弘

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101823

【弁理士】

【氏名又は名称】 大前 要

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039295

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9504451

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性リチウム電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、リチウムを有する負極と、前記正負極間に介在されたセパレータと、溶質および非水溶媒を含む非水電解液と、を有するリチウム電池であって、

前記非水溶媒が、下記化1の一般式（1）で示される化合物の1種、または2種以上を主成分とし、かつ非水溶媒中の前記主成分の体積割合が、90%以上100%以下であり、

前記セパレータが150°Cを超える融点をもつ、
ことを特徴とするリチウム電池。

〔化1〕



(式中のX、Yはそれぞれ独立して、メチル基またはエチル基で、nは2または3である。)

【請求項 2】 前記非水溶媒が、副成分として環状炭酸エステルまたは環状ラクトンを含む、

ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項 3】 前記溶質が、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、またはリチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドである、

ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項 4】 前記正極がマンガン酸化物である、
ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高容量であり、かつ耐熱安全性と放電特性とに優れた、リチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来のリチウム電池は、85℃までの温度環境であれば使用可能であるが、自動車の電装部品(タイヤ空気圧計、自動料金収受システムの車載器等)やFA(ファクトリーオートメーション)機器などに組み込まれた電池は、しばしば100℃～150℃を超える過酷な温度環境にさらされる。このため、このような分野において、高温環境においても電池特性が低下せず、しかも安全に使用できるリチウム電池が強く望まれている。

【0003】

また、生産効率を高めるために、電子機器への電池の組み込みに際して、リフローはんだ付け法が用いられるが、この方法によると短時間ではあるが、電池温度が200～260℃にまで到達する。このためリフロー熱によって電池性能が劣化しない信頼性の高いリチウム電池が強く望まれている。

【0004】

ここで、リチウム二次電池の放電特性を高める技術としては、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド{LiN(CF₃SO₂)₂}等の、電気化学的および熱的に安定な有機酸リチウム塩を溶質とし、有機エーテル化合物を電解液の主溶媒とする技術が提案されている(例えば、特許文献1参照。)。

【0005】

また、リチウム二次電池の放電特性を高め、さらに電池に高温耐性を付加する技術としては、リフロー温度を超える高い沸点(275℃)をもつテトラグライム(テトラエチレンジメチルエーテル)を主溶媒とする電解液を用い、ポリフェニレンスルフィドにガラス纖維等のフィラーを添加して熱軟化温度を250℃付近まで高めた複合材料からなるセパレータやガスケットを用いる技術が提案されている(例えば、特許文献2参照。)。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-26016号公報(第2頁)

【特許文献2】

特開2000-173627号公報（第2-5頁）

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の技術を用いた電池は、耐熱性の低い（融点：約150℃）ポリプロピレン製のセパレータやガスケットを用いているため、耐熱性が十分でない。このため、この電池は、150℃前後の温度に対する長期安定性を必要とする前記分野で、あるいは最低でも200℃程度の温度にさらさられるリフローはんだ付け用として使用することができない。

【0008】

他方、特許文献2に記載の技術を用いた電池は、耐熱性に優れるものの、高粘度のテトラグライム（テトラエチレングリコールジメチルエーテル）を主溶媒としているため、非水電解液の粘度が高い。このため、放電特性が悪いという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記を踏まえ鋭意検討した結果、耐熱性電池において、目的とする耐熱温度を超える高い沸点をもつ溶媒を用いるのがよいという従来の一般的な技術常識に反して、比較的沸点の低い溶媒であるジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：162℃）またはトリエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：216℃）などを用い、これと耐熱セパレータとを組み合わせることにより、前記溶媒の沸点を超える過酷な高温環境においても、充分な安全性が確保でき、しかも放電特性を大幅に向上させることができることを見出した。

【0010】

本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、優れた耐熱安全性と優れた放電特性を有するリチウム電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム電池は、正極と、リチウムを有する負極と、前記正負極間に介在されたセパレータと、溶質および非水溶媒を含む非水電解液と、を有するリチウム電池であって、前記非水溶媒が、下記の一般式（1）で示される化合物の

1種、または2種以上を主成分とし、かつ前記非水溶媒における前記主成分の体積割合が、90%以上100%以下であり、前記セパレータが150℃を超える融点をもつことを特徴とする。

【0012】

[化2]



(式中のX、Yはそれぞれ独立して、メチル基またはエチル基で、nは2または3である。)

【0013】

上記構成によると、150℃以内の高温環境に対して、熱軟化によるセパレータの破損・分解が起こらないため、これに起因する電池異常の発生が防止される。また、上記一般式(1)で表される化合物は、比誘電率が比較的に低いにもかかわらず、化学的、熱的な安定性が高いため、これを電解液の主成分（体積割合が90%以上100%以下）とすると、高温環境において電池の安全性と放電特性とが高い水準でバランスし、電極と電解液との熱暴走反応に起因する電池異常の発生を防止すると同時に、電池特性を向上させることができる。

【0014】

上記本発明のリチウム電池においては、前記非水溶媒が副成分として環状炭酸エステルまたは環状ラクトンを含む構成とすることができる。

【0015】

この構成によれば、前記主溶媒と比べて、前記副溶媒の環状炭酸エステルまたは環状ラクトンがもつ高い比誘電率および高い沸点による効果により、高温環境における電池の安全性と放電特性とを、一層高い水準でバランスさせることができる。

【0016】

また、上記本発明のリチウム電池においては、前記溶質が、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、またはリチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドである構成とすることができます。

【0017】

これらのイミド塩は電気化学的および熱的に安定性が高いことから、電池の自己放電が少なくなる。したがって、上記構成であると、高温環境においても放電特性の劣化が一層抑制された電池を提供することができる。

【0018】

さらに、上記本発明のリチウム電池においては、前記正極がマンガン酸化物である構成とすることができる。

【0019】

マンガン酸化物を用いた正極は熱安定性が高いため、上記構成であると、自己放電が少なく（放電特性が優れ）かつ安全性が一層向上した電池を提供できる。

【0020】

なお、本発明をリチウム二次電池に適応する場合は、正極活物質として、安価でかつ熱安定性が高い点において、スピネル型マンガン酸リチウムを用いることが好ましいが、他のリチウム含有遷移金属酸化物を用いてもよい。したがって、高価で熱安定性に劣るがエネルギー密度が非常に高い、リチウム含有コバルト酸化物（LiCoO₂）やリチウム含有ニッケル酸化物（LiNiO₂）等の使用を排除するものではない。

【0021】

また、負極にリチウム合金を用いた場合は、正極活物質として、リチウムを含まない、二酸化マンガン等の金属酸化物を、単独で、または酸化ホウ素を含有させて用いることができる。

【0022】

また、本発明をリチウム一次電池に適応する場合は、正極活物質として、二酸化マンガン、フッ化黒鉛、二硫化鉄、硫化鉄等を用いる必要があるが、熱安定性の点から二酸化マンガンの使用が好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、扁平形のリチウム二次電池を例として、図面を用いて説明する。図1は、この電池の構成を示す断面図である。

【0024】

図1に示すように、この電池は、外観が扁平形状であって、電池外装缶（正極缶）1を有しており、この正極缶1内には、正極2と、負極3と、両極を離間するセパレータ4とから構成される電極体5が収容されている。そして、このセパレータ4には電解液が含浸されている。この電池は、正極缶2の開口部と電池封口缶（負極キャップ）7とが、リング形状の絶縁ガスケット6を介して、かしめ固定され封止されている。

【0025】

上記構造のリチウム二次電池を、以下のようにして作製した。

【0026】

正極の作製

正極活物質としてのスピネル型マンガン酸リチウム（LiMn₂O₄）と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、質量比94:5:1で混合した。この混合物を9ton/cm²の圧力により加圧成形し、直径4mmで厚み0.5mmの円板状の正極ペレットを得た。この正極ペレットを真空乾燥（250℃で2時間）してペレット中の水分を除き、正極を作製した。

【0027】

負極の作製

ステンレス板とアルミニウム板とを貼り合わせ、内面がアルミニウム板になるようにしたクラッド材製の負極キャップを用いた。この負極キャップ内面のアルミニウム板の表面に金属リチウム板を圧着して、直径3.5mmで厚み0.2mmの円板状の負極を作製した。アルミニウム板表面に圧着した金属リチウム板は、電池封口後に行われる充放電により合金化反応が起こるため、この負極の活物質はリチウム-アルミニウム合金となる。

電解液の作製

溶媒としてのジエチレングリコールジメチルエーテル（DGM）に、溶質としてのLiN(CF₃SO₂)₂を0.75M（モル／リットル）の割合で溶解し、電解液を作製した。

【0028】

電池体の作製

前記負極上に、ポリフェニレンスルフィド（P P S）製の不織布からなるセパレータを載置させ、このセパレータに前記電解液を注液した。その後、セパレータ上に前記正極を載置させ、さらにその上にステンレス製の正極缶を被せた。この正極缶と前記負極キャップとを、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）製の絶縁ガスケットを介してかしめ封口し、電池径（直径）6 mmで厚み2 mmのリチウム二次電池を作製した。なお、P P SおよびP E E Kは耐熱性の高い樹脂である（融点：P P S、約280°C；P E E K、約340°C）。

【0029】

つぎに、本発明について、実施例および比較例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0030】

(実施例1)

実施例1としては、上記実施の形態に示す方法と同様の方法にて作製したリチウム二次電池を用いた。

【0031】

(実施例2)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル（D G M）に代えて、トリエチレングリコールジメチルエーテル（T R G M）を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0032】

(実施例3)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル（D G M）に代えて、D G Mとプロピレンカーボネート（P C）とを体積比99：1で混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0033】

なお、P Cは比誘電率（ $\epsilon_r = 6.5$ ）および粘度（ $\eta_0 = 2.5 \text{ cP}$ ）が高い溶媒として知られている。

【0034】

(実施例4)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)に代えて、DGMとプロピレンカーボネート(PC)とを体積比97:3で混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0035】

(実施例5)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)に代えて、DGMとプロピレンカーボネート(PC)とを体積比95:5で混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0036】

(実施例6)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)に代えて、DGMとプロピレンカーボネート(PC)とを体積比90:10で混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0037】

(実施例7)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)に代えて、DGMとエチレンカーボネート(EC)とを体積比99:1で混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0038】

なお、ECは比誘電率($\epsilon_r=90$)および粘度($\eta_0=1.9\text{ cP}$)が高い溶媒として知られている。

【0039】

(実施例8)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル(

DGM) に代えて、DGMとエチレンカーボネート(EC)とを体積比97:3で混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0040】

(比較例1)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)に代えて、一般的な電解液の溶媒である1,2-ジメトキシエタン(DME)を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0041】

なお、DMEは比誘電率($\epsilon_r = 7.2$)および粘度($\eta_0 = 0.46 \text{ cP}$)が低い溶媒として知られている。

【0042】

(比較例2)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)に代えて、プロピレンカーボネート(PC)を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0043】

(比較例3)

実施例1の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)に代えて、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGM)を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0044】

(比較例4)

実施例1の電池で用いたポリフェニレンスルフィド(PPS)製の不織布からなるセパレータとポリエーテルエーテルケトン(PEEK)製のガスケットとにて代えて、安価で一般的なポリプロピレン(PP)製の不織布からなるセパレータとポリプロピレン(PP)製のガスケットとを用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。なお、PP樹脂は耐熱性が低い(融点:約150°C)ことが知られている。

【0045】

(比較例 5)

実施例 1 の電池で溶媒として用いたジエチレングリコールジメチルエーテル (DGM) に代えて、DGMとプロピレンカーボネート (PC) とを体積比 70 : 30 で混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0046】

電池の、高温環境における長期安全性、リフロー耐性、およびリフロー後の放電特性と、非水電解液の溶媒組成またはセパレータおよびガスケットの材料との関係を調べるため、実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 5 の電池を用いて以下の実験 1 ~ 3 を行った。

【0047】

〔実験 1 〕

実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 3 の電池を用い、電池の高温条件下における长期安全性、リフロー耐性およびリフロー後の放電特性と、電解液の主溶媒との関係を調べた。さらに、実施例 1 および比較例 4 の電池を用い、セパレータおよびガスケットに使用した樹脂の耐熱性にかかる同様の関係を調べた。

【0048】

高温保存試験

約 150 °C に設定した保存槽内に各電池を投入し、30 日間放置した後、各電池について異常の有無を調べた。電池の破裂や液漏れが見られた場合を異常ありと、これらの異常が見られない場合を正常と判定した。

【0049】

耐リフロー試験

電池の表面温度が最大 260 °C となるように設定したリフロー炉内に各電池を投入し、電池全体を 200 °C 以上に約 100 秒間さらした後、各電池について異常の有無を調べた。異常の判定基準は高温保存試験と同じである。

【0050】

相対放電容量の測定

さらに、耐リフロー試験後の各電池を、3.0 V の定電圧を 30 時間与えて満

充電した後、0.05mAの定電流放電を行い、電池電圧が2.0Vになるまでの放電容量を測定した。このようにして測定した各電池の放電容量を用いて数1に従って相対放電容量（%）を求めた。

【0051】

〔数1〕 相対放電容量（%） = {（各電池の放電容量）／（実施例1の電池の放電容量）} × 100

【0052】

実験1の結果を下記表1に示す。

【0053】

【表1】

	溶媒	セパレータ	ガスケット	高温保存試験	耐リフロー試験	相対放電容量(%)
実施例1	DGM	PPS	PEEK	正常	正常	100
実施例2	TRGM	PPS	PEEK	正常	正常	97
比較例1	DME	PPS	PEEK	異常あり	異常あり	—
比較例2	PC	PPS	PEEK	異常あり	異常あり	—
比較例3	TEGM	PPS	PEEK	正常	正常	77
比較例4	DGM	PP	PP	異常あり	異常あり	—

【0054】

高温保存試験および耐リフロー試験における、実施例1、2と比較例1、2との結果により、溶媒に1, 2-ジメトキシエタン(DME) またはプロピレンカーボネート(PC) を用いた比較例1、比較例2の電池は、高温保存試験および

耐リフロー試験において異常が発生したが、溶媒にジエチレンギリコールジメチルエーテル（DGM）またはトリエチレンギリコールジメチルエーテル（TRGM）を用いた実施例電池では、この異常は発生しなかった。

【0055】

この異常は、リチウムと溶媒のDMEまたはPCとが、過度の高温により、熱暴走反応することに起因して発生したと考えられる。これに加えて、特に比較例1では、リフロー温度（200°C以上、最高260°C）に比較して、DMEの沸点（84°C）が低すぎるため、DMEが激しく気化することもその要因であると考えられる。

【0056】

実施例1、実施例2、比較例3の電池では、高温保存試験および耐リフロー試験における電池異常は認められなかつたが、それぞれの相対放電容量を測定したところ、実施例1および2の相対放電容量はそれぞれ100%、97%と高い値を示したが、比較例3の電池では77%と低い値を示した。これらのことから、溶媒にテトラエチレンギリコールジメチルエーテル（TEGM）を用いた電池は、外観上リフロー熱への耐性があるものの、放電容量が大幅に低下することが判つた。

【0057】

また、高温保存試験と耐リフロー試験における比較例4の結果により、耐熱性が低いポリプロピレン（PP、融点：約150°C）製のセパレータおよびガスケットを用いた電池では、過酷な高温環境にさらされると電池に異常がおこることが確認された。

【0058】

この異常の要因としては、各試験条件の温度よりもPPの融点が低いため、セパレータやガスケットが熱軟化することによって封止力が低下したことや、熱軟化したセパレータと電解液とが反応しガス圧が発生したことなどが考えられる。

【0059】

以上から、ジエチレンギリコールジメチルエーテル（DGM）またはトリエチレンギリコールジメチルエーテル（TRGM）である主溶媒と、耐熱性のセパレ

ータおよびガスケットと、を備えた電池は、長期間にわたる高温耐熱性とリフローはんだ付け工程における短時ではあるが過度に高い温度に対する耐性をもち、かつリフロー熱によっても放電特性が劣化しないことが判った。

【0060】

上記DGMおよびTRGM以外の溶媒の使用を検討した結果、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル等の、上記一般式（1）で示される構造式をもつ溶媒であれば、本発明にかかる主溶媒として好適に使用できることを確認している。

【0061】

〔実験2〕

実施例1、3～8および比較例5の電池を用い、電解液の混合溶媒における主成分と副成分との組成比と、耐リフロー試験後の電池の電池膨れ率および放電特性との関係を調べた。なお、この混合溶媒は原則として主成分と副成分とを備えるが、混合溶媒中の主成分の割合が100%（副成分の割合が0%）の場合もここでいう混合溶媒に含める。

【0062】

実験1と同様の耐リフロー試験を行い、試験後に各電池の全高を測定した。これらの測定値から、電池全高の増加率を求め、リフロー熱による電池膨れへの影響を調べた。さらに、実験1と同様にして、耐リフロー試験後に電池容量を測定し、各電池の相対放電容量（%）を求めた。

【0063】

実験2の結果を下記表2に示す。なお、全ての例で耐リフロー試験による電池の異常は認められなかった。

【0064】

【表2】

	主成分	副成分	混合比(主:副)	耐リフロー試験による電池膨れ(%)	相対放電容量(%)
実施例1	DGM	-	-	0.15	100
実施例3	DGM	PC	99 : 1	0.60	103
実施例4	DGM	PC	97 : 3	0.70	95
実施例5	DGM	PC	95 : 5	1.25	90
実施例6	DGM	PC	90 : 10	1.40	82
実施例7	DGM	EC	99 : 1	0.50	103
実施例8	DGM	EC	97 : 3	1.00	93
比較例5	DGM	PC	70 : 30	3.25	74

【0065】

表2から、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DGM）と、プロピレンカーボネート（PC）またはエチレンカーボネート（EC）とからなる混合溶媒を電解液として用いた場合、この混合溶媒における主成分であるDGMの体積割合が90%以上100%以下（実施例1、3～8）であると、耐リフロー試験による電池膨れ率（電池全高の増加率）が1.40%以内であり、かつリフロー後の相対放電容量が82%以上となることが認められた。

【0066】

- ・ また、この混合溶媒における主成分であるDGMの体積割合が95%以上100%以下（実施例1、3～5、7、8）であると、耐リフロー試験による電池膨れ率（電池全高の増加率）が1.25%以内であり、かつリフロー後の相対放電容量が90%以上となることが認められた。

【0067】

さらに、この混合溶媒における主成分であるDGMの体積割合が99%（実施例3、7）であると、耐リフロー試験による電池膨れ率（電池全高の増加率）が0.60%以内であり、かつリフロー後の相対放電容量が103%となることが認められた。

【0068】

実施例3および7において、相対放電容量が100%を超えたのは、副成分として添加されたPCまたはECが電解液の比誘電率を高めたからであると考えられる。他方、PCまたはECの体積割合が1%を超えた実施例4～6、8、比較例5において相対放電容量が100%未満となったのは、PCまたはEC添加による比誘電率の向上効果よりも、高温下でリチウムとPCまたはECとの反応に起因する負の効果が上回るためと考えられる。

【0069】

上記DGMおよびTRGM以外の溶媒の使用を検討した結果、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル等の、上記一般式（1）で示される構造式をもつ溶媒であれば、本発明にかかる主溶媒として好適に使用できることを確認している。

【0070】

さらに、表2では、この混合溶媒の副成分として、比誘電率の高いプロピレンカーボネート（PC）またはエチレンカーボネート（EC）を示したが、これ以外にも、ブチレンカーボネート等の他の環状炭酸エステルや、ガンマブチロラクトン等の比誘電率の高い環状ラクトンも副溶媒として好適に使用できることを確認している。

【0071】

以上のことから、この混合溶媒において、上記一般式（1）で示される構造式をもつ溶媒の体積割合が、90%以上100%以下、好ましくは95%以上100%以下、さらに好ましくは99%である主成分と、環状炭酸エステルまたは環状ラクトンの体積割合が0%以上10%以下、好ましくは0%以上5%以下、さらに好ましくは1%である副成分と、からなる混合溶媒を電解液の溶媒とした電池とすると、リフロー後に電池膨れが低く抑えられかつ良好な放電容量をもつ電池が実現される。

【0072】**[その他の事項]**

本発明はリチウム電池であれば適用可能であるため、その適応対象は、上記実施例に記されるリチウム二次電池に限らず、リチウム一次電池においても同様の優れた効果が得られる。

【0073】

本発明では、電池外装缶の開口部を封止するために、ガスケットを用いたカシメ封止の代わりに、レーザー照射による封止方法を用いてもよい。

【0074】

本発明電池は150℃近くの過酷な高温環境における長期使用にも対応するため、セパレータの材質としては、その熱溶融温度が、150℃を超えて高いことが好ましく、リフローはんだの溶解温度（185℃）を超えて高いことがより好ましく、リフロー時の最低温度（200℃）を超えて高いことがさらに好ましく、リフロー時の最高温度（260℃）を超えて高いことが最も好ましい。

【0075】

前記材質としては、上記ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン以外にも、ポリエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、セルロース等の耐熱性樹脂、または、樹脂素材にガラス纖維等のフィラーを添加してさらに耐熱温度を向上させた樹脂等があげられる。

【0076】

ガスケットを用いて電池を封止する場合は、電池の耐熱信頼性の点から、その

材質が、上記セパレータの材質における熱溶融温度条件と同じ条件を満たす樹脂であることが望ましい。

【0077】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、100℃～150℃程度の高温環境下で長期にわたって安全に使用でき、しかもこのような高温環境下においても放電性能の劣化の少ないリチウム電池を実現することができる。このような本発明電池は、安全性および耐熱性に優れるので、その実装に100秒程度の極短時間ではあるが200℃～260℃程度の高温となるリフローはんだ付け法を適用することができ、この場合においてもリフロー熱によって電池構造や電池性能が破壊されることがない。

【図面の簡単な説明】

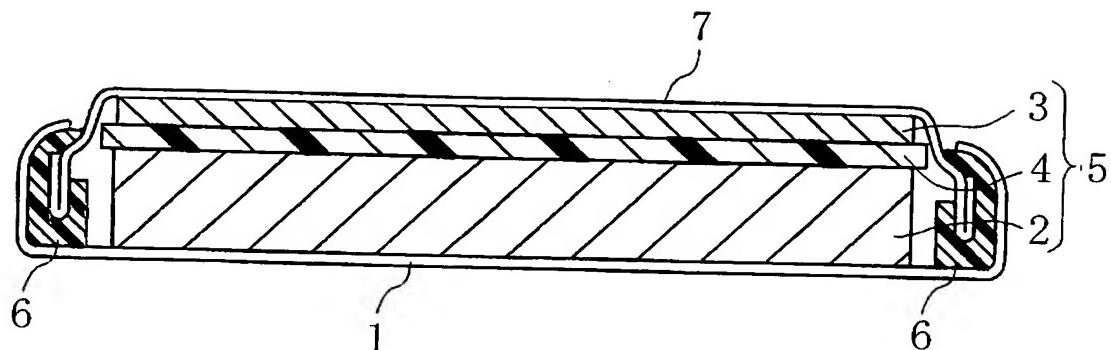
【図1】

本発明の一例である扁平形リチウム二次電池を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 電池外装缶（正極缶）
- 2 正極
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 電極体
- 6 絶縁ガスケット
- 7 電池封口缶（負極キャップ）

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 過酷な高温環境においても、耐熱安全性や放電特性等の電気化学的特性を損なうことなく、長期信頼性を向上できるリチウム電池を提供する。

【解決手段】 正極と、リチウムを含む負極と、前記正負極間に介在されたセパレータと、溶質および非水溶媒を含む非水電解液と、を有するリチウム電池であって、前記非水溶媒が、下記化1の一般式（1）で示される化合物の1種、または2種以上を主成分とし、かつ前記非水溶媒における前記主成分の体積割合が、90%以上100%以下であり、前記セパレータが150℃を超える融点をもつリチウム電池とする。

〔化1〕



(式中のX、Yはそれぞれ独立して、メチル基またはエチル基で、nは2または3である。)

【選択図】 図1

特願 2002-286103

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月24日

新規登録

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
三洋電機株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1993年10月20日

住所変更

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社